



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11157978 A**(43) Date of publication of application: **15 . 06 . 99**

(51) Int. Cl.

C06D 5/06
C06B 31/12
C06D 5/00
// B60R 21/26

(21) Application number: **09324313**(22) Date of filing: **26 . 11 . 97**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD KOBE
STEEL LTD**

(72) Inventor:
IKEDA KENJIRO
SATO HIDEFUMI
IWASAKI MAKOTO
KUBO HIROMICHI
YOSHIKAWA EIICHIRO
MIGUCHI TOORU

(54) **GAS-GENERATING AGENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas-generating agent composition containing a nitrogen- containing organic compound, effective as a measure for solving the problems of the toxicity of conventional metal azide compounds, solving the problem of the generation of injurious gases such as NO_x and CO, and further solving the conflicting problems of conventional automatic ignition mechanisms at once.

SOLUTION: This gas-generating agent composition

comprising a combustion component, an oxidizing agent and a catalyst component as main components comprises 20-45 wt.% of an aminotetrazole as the combustion component, 50-75 wt.% of the oxidizing agent and 0.05-5 wt.% of molybdenum trioxide as an automatic ignition-expressing catalyst component. The oxidizing agent comprises strontium nitrate and an alkali metal or barium nitrate, or strontium nitrate and an alkali metal or barium perchlorate. The content of the strontium nitrate in the oxidizing agent is 75-95 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-157978

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 6 D 5/06

C 0 6 D 5/06

C 0 6 B 31/12

C 0 6 B 31/12

C 0 6 D 5/00

C 0 6 D 5/00

Z

// B 6 0 R 21/26

B 6 0 R 21/26

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-324313

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 11月26日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町 1 丁目 3 番18号

(72) 発明者 池田 健治郎

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化

薬株式会社姫路工場内

(72) 発明者 佐藤 英史

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化

薬株式会社姫路工場内

(74) 代理人 弁理士 梶 良之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス発生剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、従来のアジ化金属化合物の有害性の問題を解決する方策として、有効な含窒素有機化合物であって、NO_x、CO等の有害ガス発生の問題とスラグ捕集性の相反する問題を解決し、更に、従来の自動発火機構の有する問題をも一挙に解決する事にある。

【解決手段】 本発明は、燃焼成分と酸化剤と触媒成分と主成分として含有するガス発生剤組成物であって、燃料成分としてアミノテトラゾールを20～45重量%、酸化剤を50～75重量%、自動発火性発現触媒成分として三酸化モリブデンを0.05～5重量%含有する。そして、酸化剤は、硝酸ストロンチウムと、アルカリ金属又はバリウムの硝酸塩、或いは、硝酸ストロンチウムとアルカリ金属又はバリウムの過塩素酸塩とからり、酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量を75～95重量%としたものである。

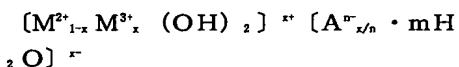
【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料成分と酸化剤と触媒成分とを主成分として含有するガス発生剤組成物であって、前記燃料成分としてアミノテトラゾールを20～45重量％、酸化剤を50～75重量％、自動発火性発現触媒成分として三酸化モリブデンを0.05～5重量％含有すると共に、前記酸化剤は、硝酸ストロンチウムと、アルカリ金属又はバリウムの硝酸塩、或いは、硝酸ストロンチウムとアルカリ金属又はバリウムの過塩素酸塩とからなり、該酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が75～95重量％である事の特徴とするガス発生剤組成物

【請求項2】 前記三酸化モリブデンに代えて、加熱により三酸化モリブデンを生成するモリブデン化合物を、三酸化モリブデン換算で、0.05～5重量％含有してなる請求項1に記載のガス発生剤組成物

【請求項3】 前記モリブデン化合物が、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウムの群から選ばれた1種以上である請求項2に記載のガス発生剤組成物

【請求項4】 前記燃料成分と酸化剤と触媒成分とからなる組成物に、バインダとして、次式で示されるヒドロタルサイト類を、組成物全体に対して2～10重量％添加混合して成形してなる請求項1乃至3のいずれかに記載のガス発生剤組成物



ここで、

M^{2+} : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等の2価金属

M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , In^{3+} 等の3価金属

A^{n-} : OH^{-} , F^{-} , Cl^{-} , NO_3^{-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^{-} , 蓚酸イオン, サリチル酸イオン等のn価のアニオン

x : $0 < x \leq 0.33$

【請求項5】 前記ヒドロタルサイト類が、化学式: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される合成ヒドロタルサイト、又は、化学式: $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表されるピロウライトである請求項4に記載のガス発生剤組成物

【請求項6】 前記組成物に、スラグ捕集剤としての金属窒化物又は金属炭化物の1種以上を、該組成物全体に対して2～10重量％混合してなる請求項1乃至5のいずれかに記載のガス発生剤組成物

【請求項7】 前記金属窒化物又は金属炭化物の個数基準50％平均粒径が5 μm 以下である請求項6に記載のガス発生剤組成物

【請求項8】 前記金属窒化物又は金属炭化物の個数基準50％平均粒径が1 μm 以下であり、前記燃料成分及

び酸化剤のいずれか一方又は双方の粉碎時に混合してなる請求項7に記載のガス発生剤組成物

【請求項9】 前記組成物に、滑剤として、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、グラファイト、窒化硼素、二硫化モリブデンの群から選ばれた1種以上を、該組成物全体に対して0.1～1重量％混合してなる請求項1乃至8のいずれかに記載のガス発生剤組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エアバッグ用ガス発生剤に関するもので、特に、エアバッグ用非アジド系ガス発生剤に関し、発生ガス中の有害成分である窒素酸化物及び一酸化炭素の含有量が少なく、且つスラグ捕集性に優れ、更に自動発火性を有する新規なガス発生剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エアバッグ装置は、自動車の乗員の安全性向上の方策の1つとして、近年広く採用されている乗員保護装置であり、その原理は、衝突を検出したセンサからの信号によりガス発生器を作動させて、エアバッグを乗員と車体との間に展開させるものである。このガス発生器には、有害物を含まずクリーンなガスを発生する事、短時間で必要十分なガスを発生する事という機能が要求されている。

【0003】一方、燃焼の安定化の為に、ガス発生剤は錠剤状に加圧成形されており、これらの錠剤等は、様々な過酷な環境下においても長期間に亘って初期の燃焼特性を維持する事が要求されている。若し、錠剤等の形状が経年変化や環境の変化等によって崩れたり強度低下を起こした場合には、これら火薬組成物の燃焼特性が初期の燃焼特性よりも異常に速い燃焼特性を示す事になり、自動車の衝突の際に、異常燃焼によりエアバッグが破れたり、ガス発生器自体が破損する恐れがあり、乗員保護の目的を達成できないばかりか、逆に乗員に傷害を与える恐れすら生じる。

【0004】そこで、これらの機能を満足するものとして、従来よりアジ化ソーダ、アジ化カリウム等のアジ化金属化合物を主成分とするガス発生剤が使用されている。このガス発生剤は、瞬時に燃焼し、且つ燃焼ガス成分が実質的に窒素のみであり、CO（一酸化炭素）やNO_x（窒素酸化物）の如き有害ガスを発生させない事、及び燃焼速度が周囲の環境の影響即ちガス発生器の構造の影響を受け難いのでガス発生器の設計が容易である事、等々の利点から多用されている反面、重金属との接触により生じたアジ化物は、衝撃や摩擦によって容易に爆発する性質を有しており、その取扱いには最大限の注意が必要であった。又、アジ化金属化合物自体が有害な物質であり、更に、水や酸の存在下では分解して有毒ガスを発生するという大きな問題点を有している。

【0005】そこで、アジ化金属化合物に代わるものと

して、例えば特開平2-225159号公報、特開平2-225389号公報、特開平3-20888号公報、特開平5-213687号公報、特開平6-80492号公報、特開平6-239684号公報及び特開平6-298587号公報等々、テトラゾール類、アゾジカルボンアミド類その他の含窒素有機化合物を燃料成分とするガス発生剤が提案されている。特にテトラゾール類は、各種含窒素有機化合物の中でも、熱的に安定であり、しかも分子構造中の窒素原子の比率が高いので、COの発生を本質的に抑制する性質を有しているが、NO_xの発生に問題がある。このため、上記特開平2-225159号公報や特開平3-20888号公報に見られる様に、ガス発生器にベンチュリー手段を設けて外部から燃焼ガス中に空気を導入し、これによってNO_xの濃度を相対的に低下させる方法が提案されているが、本質的な解決にはなっていない。

【0006】又、これら含窒素有機化合物を燃料とし、これを燃焼させる酸化剤としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩素酸塩、過塩素酸塩又は硝酸塩が一般的である。これらのアルカリ金属やアルカリ土類金属は、燃焼反応の結果、酸化物を生成するが、これらの酸化物は、人体や環境に対して有害な物質であるので、エアバッグ内に放出されない様に捕集し易いスラグとなし、ガス発生器内で捕集する必要がある。しかしながら、これら含窒素有機化合物を燃料とするガス発生剤の多くは、2000~2500ジュール/g以上の高い燃焼熱を有しており、このため発生ガスは高温高压となる。この結果、燃焼の際に副生するスラグの温度も高くなり、スラグの流動性も高くなって、従来のガス発生器内に内蔵されたフィルタでは、スラグの捕集率が低下する傾向にある。そこで、スラグの捕集率を高める為には、より多くのフィルタ部材を装填して、スラグを冷却固化させる方式が考えられるが、この場合にはガス発生器の寸法が増大し、ガス発生器の小型化、軽量化の流れに逆行する事になる。

【0007】又、上記アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物を、フィルタ部に捕集し易いスラグとして効率よく捕集できる様にするため、スラグ形成剤を添加する種々の方式が提案されているが、塩基性物質であるこれらの酸化物と容易にスラグ反応を生じる酸性物質或いは中性物質として、二酸化珪素或いは酸化アルミニウムを添加する方式が基本的な方式であり、従来のアジ化金属化合物を燃料とするガス発生剤の場合のスラグ形成方式と、思想的には何ら変わるものではない。即ち、前記酸化物を珪酸塩やアルミン酸塩として高粘性或いは高融点のガラス状物質に変えて捕集する方式である。特に、特開平4-265292号では、二酸化珪素に代表される低温スラグ形成物質と、反応温度近傍或いはそれ以上の融点の固体を生成する高温スラグ形成剤（例えばアルカリ土類金属、遷移金属の酸化物等）の双方を添加し、

燃焼反応で生成する固形物としての高融点粒子を、熔融状態の低温スラグ形成剤と反応させると共に、反応の結果生じる粒子同士を融着させて捕集効率を高める方式が開示されている。

【0008】上述の高温スラグ形成性を有する酸化剤としては、硝酸ストロンチウムが特に好適な物質として、前述の特開平4-265292号公報、特開平5-117070号公報及び特開平5-21368号公報に開示されている。確かに、高温スラグ形成性という側面からは有効な手段ではあるが、硝酸ストロンチウムを酸化剤として用いた場合には、燃料成分との化学量論比を如何に変化させても、NO_x濃度が望ましいレベルにまで低下しないという実用上の問題点がある。尚、この対応策として、前述の特開平5-117070号公報には、化学添加剤として、燃料成分をアルカリ金属塩又はアルカリ金属の炭酸塩として使用する事が開示されているが、コストアップやガス発生剤のガス化率低下に繋がり、好ましい方法ではない。

【0009】一方、硝酸ストロンチウムに代えて硝酸カリウムを用いた場合には、NO_x濃度を人体に許容される程度にまで低下させる事は可能であるが、硝酸カリウムから生成する酸化カリウムに由来する白煙状のミストによるスラグ流出量が非常に多くなり、エアバッグが、このミストによって溶損し、最悪の場合には穴を開けて乗員に火傷を負わせる可能性があった。このため、多量の二酸化珪素等のスラグ形成物質を添加し、更にガス発生器内のフィルタ部材の厚さを大きくする事により、前述の硝酸ストロンチウムの場合よりもスラグ捕集性能は落ちるが、かなりの程度スラグ流出量を抑える事は可能である。しかしながら、この方式では、ガス発生器の小型化・軽量化という流れに逆行するため実用上の問題がある。

【0010】以上の様に、硝酸ストロンチウムを用いれば、スラグ流出量を減少させる事はできるが、許容限度を越えてNO_xが増加し、NO_xの発生を抑えるために硝酸カリウムを使用すれば、今度はスラグ流出量が増加する事になり、この二率背反する問題に対しての解決は、非常に困難であった。

【0011】更に、ガス発生器の容器材質として、ガス発生器の軽量化のために、従来のステンレス（SUS）製に代わってアルミニウム製を用いる事が普及している。SUS製の場合には、高温強度に優れているので、車両用火災やガス発生器の焼却処理等の昇温時にも、容器の破壊を生じる事なく内部の火薬組成物を燃焼させる事が可能であったが、アルミニウム製の場合には、高温強度が著しく低下するため、車両用火災等によりガス発生器が火災に晒されて内部の火薬組成物が燃焼すると、その燃焼圧力に耐え切れず、容器が破壊して破片が周囲に飛び散り、乗員や周囲にいる人達を殺傷するおそれがある。そこで、エアバッグ用ガス発生器に要求される項

目の中に、係る状況下でも容器の破壊等の危険な状態が生じない様にする事が挙げられている。この対策として、USP 4, 561, 675号に、アルミニウム製容器を用いる場合には、アルミニウムの強度低下が生じる温度よりも低い温度で自動発火する火薬を、容器内面に密着させて配置する方式が提案されている。ここで使用されている自動発火薬は、ニトロセルロースを主成分として構成されているものであり、ニトロセルロース自体は、高温下では長期安定性に欠け、更に、その劣化により自然発火する可能性すらあった。

【0012】自動発火温度としては、アルミニウムの強度上から150～210℃が好ましく、それ以下で発火する物質については、長期保存上の安定性に問題がある。係る自動発火組成物については、特開平4-265289号公報、特開平7-232989号公報、特開平8-508972号公報及び特開平8-511233号公報等があるが、先の米国特許と同様に、ガス発生器の内部に何等かの構造物を取り付けたり、点火薬や伝火薬等に組み込んだりする必要があり、構造の複雑化とコストアップの要因になっていた。又、特開平8-508972号公報記載のもの以外は、酸化剤に鋭敏な塩素酸塩を使用するため、製造時の危険性にも問題がある。更に、ガス発生剤自体に自動発火性を保有させるものとしては、特開平7-257986号公報に記載のものがあるが、この組成物の具体例として記載されているものは、70重量%もの無機酸化物を含有するため、ガス発生率が低く、ガス発生器の小型化・軽量化が困難となる問題を有している。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記の通り、従来のアジ化金属化合物の有害性の問題点を解決する方策として有効な含窒素有機化合物、特に、アミノテトラゾール類を燃料成分とするガス発生剤の酸化剤成分の選択に関する問題、即ち、NO_x、CO等の有害ガス発生の問題とスラグ捕集性の相反する問題を解決し、更に、従来の自動発火機構の有する問題をも一挙に解決する事を目的とするものである。

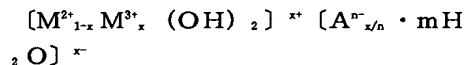
【0014】具体的には、発生ガス中の有害ガス成分であるNO_x及びCOの発生量が低く且つガス化率が高く、更にスラグ流出量が少なく、加えて、ガス発生剤自体に自動発火機能を保持させた新規なガス発生剤組成物を提供する事にある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、係る課題を解決するもので、燃料成分と酸化剤と自動発火性発現触媒成分とを主要成分として含有するガス発生剤組成物であって、燃料成分としてアミノテトラゾールを20～45%（重量%。以下別段の記載がない限り同じ）酸化剤を50～75%、自動発火性発現触媒成分として三酸化モリブデンを0.05～5%含有すると共に、前記酸化剤

は、硝酸ストロンチウムとアルカリ金属又はバリウムの硝酸塩又は過塩素酸塩とからなり、該酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が75～95%である事を特徴とするものである。これにより、NO_x発生量とスラグ流出量が共に少なく且つ自動発火機能を有するガス発生剤組成物となすものである。尚、前記三酸化モリブデンに代えて、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム等の加熱により三酸化モリブデンを生成するモリブデン化合物を、三酸化モリブデン換算で、0.05～5%含有させたものであってもよい。

【0016】上記燃料成分と酸化剤と触媒成分とからなる組成物に、バインダとして、次式で示されるヒドロタルサイト類を、組成物全体に対して2～10%混合して成形する事も好ましい組成物である。



ここで、

M²⁺: Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺等の2価金属

20 M³⁺: Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, In³⁺等の3価金属

Aⁿ⁻: OH⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Fe(CN)₆³⁻, CH₃COO⁻, 蓚酸イオン、サリチル酸イオン等のn価のアニオン

x : 0 < x ≤ 0.33

【0017】尚、前記ヒドロタルサイト類としては、化学式: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃・4H₂Oで表

される合成ヒドロタルサイト、又は、

化学式: Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃・4H₂Oで表

30 されるピロウライトを用いるのが好ましい。

【0018】更に、上記組成物に、スラグ捕集剤としての金属窒化物又は金属炭化物の1種以上を、該組成物全体に対して2～10%混合してスラグ捕集性を改善したり、或いは前記組成物に、滑剤として、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、グラファイト、窒化硼素、二硫化モリブデンの1種以上を、該組成物全体に対して0.1～1%混合して成形性を改善するのも好ましい方式である。特に、上記金属窒化物又は金属炭化物は、前記燃料成分及び酸化剤のいずれか一方又は双方の粉砕時に混合する様になせば、金属窒化物や金属炭化物が均一に分散してスラグ反応の均一化と共に、固結防止剤の役割をもなす効果が期待できる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明のガス発生剤の基本構成は、燃料成分としてのアミノテトラゾールと、これを燃焼させる酸化剤混合物と、自動発火性を発現させるための三酸化モリブデンとを主要成分として含有し、更に、これに適宜バインダとしてのヒドロタルサイト類及び他の添加剤を混合してなるものである。

【0020】そこで、先ず、本発明で燃料成分として使用するアミノテトラゾールについて説明する。アミノテトラゾールは、分子構造中の窒素原子の比率が高く有害なCOの発生を基本的に抑制する構造を有しており、しかも、安定性及び安全性を含めて取り扱いが容易であり、価格面でも安価であって、各種含窒素有機化合物の中でも、最も好ましい物質である。このアミノテトラゾールの含有量は、組成物全体に対して、20～45%が好ましい。20%以下ではガス発生量が少なく、エアバッグの展開不良を生じるおそれがあり、又、45%を越えて添加すると、相対的に酸化剤の添加量が少なくなって不完全燃焼を生じ、有害なCOガスを大量に発生するおそれがあり、更に極端な場合には、未燃焼物が生じるおそれがあるからである。

【0021】次に、本発明のガス発生剤で使用する酸化剤について説明する。前述の通り、アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムとの組み合わせでは、NO_xの発生が多くなり、又、アミノテトラゾールと硝酸カリウムとの組み合わせでは、NO_x発生量は低減するが、スラグ流出量が多くなる二律背反の問題点があったが、本発明者等は、種々の検討の結果、硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムとを混合して使用した場合に、ある範囲の混合割合においては、両者の加成性にて予測された混合効果とは大きく異なるNO_x低減効果とスラグ流出量低減効果が発現される事を発見した。その範囲は、酸化剤全体に対して、硝酸ストロンチウムを75～95%、硝酸カリウムを5～25%としたものである。尚、硝酸カリウムに代えて、他のアルカリ金属又はバリウムの硝酸塩或いはアルカリ金属又はバリウムの過塩素酸塩を使用しても同様の効果が得られるが、硝酸カリウムが最も好ましい。又、酸化剤の含有量は、ガス発生剤組成物全体に対して50～75%が好ましい。酸化剤の含有量が50%未満では、供給酸素量が不足して不完全燃焼を生じ、有害なCOガスを生じたり、極端な場合には燃料に未燃焼物を生じて、エアバッグ展開に必要なガスが供給されず、エアバッグに展開不良を生じるおそれがある。一方、75%を越えると、逆に燃料成分不足が生じる恐れがあり、前述の場合と同様に、エアバッグ展開に必要なガスが供給されず、エアバッグに展開不良を生じるおそれがある。

【0022】次に、本発明で使用する自動発火性発現のための触媒成分について説明する。前述のアミノテトラゾールと硝酸ストロンチウム及び硝酸カリウムの組成物系に各種金属酸化物、金属硫化物及び金属粉末を添加して、自動発火機能が付与されるか否かを検討したところ、驚くべき事に、唯一三酸化モリブデンのみが、自動発火機能を発現させる性質を有するものである事が判明した。その添加量が、0.05%の極めて少ない添加量でも自動発火機能が発現し、5%までは、その機能が殆ど変化しない事も判明した。従って、自動発火性付与の

ための触媒成分としての三酸化モリブデンの添加量は、0.05%～5%の範囲が好ましく、0.05%未満では自動発火機能が発現せず、又、5%を越えるとガス化率が低下する事になる。

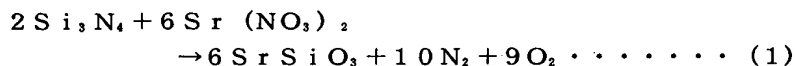
【0023】又、上記三酸化モリブデンと他の燃料成分との組み合わせ或いは他の酸化剤との組み合わせにおいても自動発火機能が発現するか否かを確認したところ、燃料成分が、ニトログアニジン、ジシアンジアミド及びアゾジカルボンアミドでは、自動発火機能が発現せず、又、酸化剤が、硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムの組み合わせの場合において、最も優れた自動発火機能を示し、他のアルカリ金属又はバリウムの硝酸塩或いは過塩素酸塩と硝酸ストロンチウムとの組み合わせにおいても自動発火機能が確認されたが、硝酸ストロンチウム単独では、自動発火機能は確認されなかった。この意味から、三酸化モリブデンは、燃料成分がアミノテトラゾールであり、酸化剤が硝酸ストロンチウムとアルカリ金属又はバリウムの硝酸塩或いは過塩素酸塩の組み合わせにおいてのみ、自動発火機能を発現させる特異な触媒であると言える。

【0024】又、三酸化モリブデンに代えて、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム等の、アルミニウムの劣化温度以下の180℃以下の加熱により、三酸化モリブデンを生成するモリブデン化合物であっても、自動発火機能が得られる事が確認されており、本発明においては、これらのモリブデン化合物の使用も可能である。尚、これらのモリブデン化合物を三酸化モリブデンに代えて使用する場合の添加量は、生成する三酸化モリブデン換算で、上記の0.05～5%の範囲となる様に添加する事が肝要である。

【0025】次に、本発明で使用するその他の添加剤成分について説明する。本発明で使用する添加剤の1つに、スラグ捕集剤としての金属窒化物或いは金属炭化物がある。先ず、金属窒化物について説明すると、本発明で使用する他の添加物としては、スラグ捕集剤としての金属窒化物があり、この金属窒化物として使用可能なものは、窒化珪素(Si₃N₄)、窒化硼素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化マグネシウム(Mg₃N₂)、窒化モリブデン(MoN/Mo₂N)、窒化タングステン(WN₂/W₂N、W₂N₃)、窒化カルシウム(Ca₃N₂)、窒化バリウム(Ba₃N₂)、窒化ストロンチウム(Sr₃N₂)、窒化亜鉛(Zn₃N₂)、窒化ナトリウム(Na₃N)、窒化銅(Cu₃N)、窒化チタン(TiN)、窒化マンガン(Mn₃N)、窒化バナジウム(VN)、窒化ニッケル(Ni₃N/Ni₂N₂)、窒化コバルト(CoN/Co₂N/Co₃N₂)、窒化鉄(Fe₂N/Fe₃N/Fe₄N)、窒化ジルコニウム(ZrN)、窒化クロム(CrN/Cr₂N)、窒化タンタル(TaN)、窒化ニオブ(NbN)、窒化セリウム(CeN)、窒化スカンジ

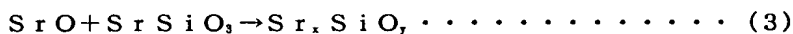
ウム (ScN), 窒化イットリウム (YN) 及び窒化ゲルマニウム (Ge₃N₄) の群から選ばれた1種以上が使用される。尚、上記金属窒化物の内、窒化ナトリウム (Na₃N) と、従来よりガス発生剤の燃料として使用されているアジ化ナトリウム (NaN₃) とは基本的に異なる化合物であり、本発明でいう金属窒化物には、アジ化ナトリウムは含まれない。

【0026】これらの内、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化タングステン、窒化チタン、窒化バナジウム、窒化ジルコニウム、窒化クロ*10



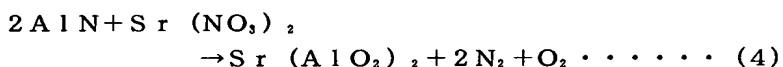
ここで生成した窒素ガスは、燃料成分の燃焼によって生成した窒素ガスや炭酸ガスと共にエアバッグ内に放出されてエアバッグの展開に有効に利用され、酸素ガスは、燃料成分の燃焼に利用される。

【0027】尚、(1)式では、説明の便宜上、各1分子のSi₃N₄+Sr(NO₃)₂との反応式を示したが、実際には酸化剤として添加される硝酸ストロンチウ*



〔ここで、(x, y) = (2, 4), (3, 5); 反応式中の係数は省略〕

【0028】又、硝酸ストロンチウムの分解によって生成する酸化ストロンチウムは、高融点(2430℃)の酸化物であり、ガス発生器内では微細な固体粒子として燃焼過程で生成するが、上記(1), (3)式の反応によって、その粒子表面部に融点が1600℃前後の各種珪酸塩が形成される。この珪酸塩は、反応環境温度の下★



ここで生成するアルミン酸塩も、上記珪酸塩と同様に、固形スラグ(SrO)の表面に高粘度のスラグ層を形成し、スラグ微粒子を融着凝集してフィルタで濾過し易い形態のスラグを形成する。

【0030】これら金属窒化物の添加量は、ガス発生剤組成物全体に対して0.5~10%の範囲が好ましく、0.5%以下では、上記したスラグ捕集効果が期待できなくなり、又、10%を越えると、燃料や酸化剤の添加量が制限されるので、発生ガス量不足や不完全燃焼を生じるおそれが出てくる。又、これらの粒径は、細かい程その効果が期待し易いので、個数基準50%平均粒径で5μm以下、好ましくは1μm以下が良い。尚、個数基準50%平均粒径とは、個数基準で粒度分布を表す方法であり、全粒子の個数を100としたとき、小さい方から積算して50個に達したときの粒度をいう。この金属窒化物の微粒子を、前記燃料成分や酸化剤成分の粉碎時に少量添加しておけば、これら粉碎成分の固結防止剤の作用をなすと共に酸化剤や燃料中に均一に分散させる事

*ム、窒化タンタル、窒化ニオブ等は、ファインセラミックスと呼ばれているものであり、熱的にも安定で高強度の耐熱材料として使用されているものであるが、高温の酸化性雰囲気下では、他の窒化金属と同様に燃焼する性質がある。本発明は、この燃焼する性質を利用して、スラグ形成とガス発生との両方の作用を同時に行うものである。例えば、窒化珪素の場合には、次の(1)式の如き硝酸ストロンチウムとの酸化反応によって窒素ガスと珪酸塩と酸素を生成する。尚、反応式の係数は省略している。

※ムの量は、スラグ捕集のために添加される窒化珪素よりも圧倒的に多量であるから、化学量論的には上記反応は部分的には成立するも、次の(2)式で示される硝酸ストロンチウムの分解によって生成する酸化ストロンチウム粒子の表面層に、次式の(3)式で示す如き一般式で示されるストロンチウム珪酸塩が生成すると考えられる。

★では高粘度の熔融状態にあるので、各微粒子が互いに融着して凝集し、大きな粒子となってガス発生器内のフィルタ部材で捕集され易くなる。

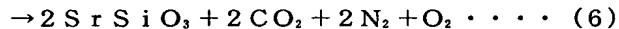
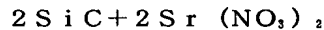
【0029】又、前記金属窒化物が窒化アルミニウム(AlN)の場合には、上記(1), (3)式は次の様書き換えられる。尚、(5)式の係数は省略している。

ができ、前記スラグ反応の均一化も期待できる。尚、これら金属窒化物を固結防止剤として使用する際に、二酸化珪素の微粉末である微粒化シリカと併用する事も可能である。

【0031】尚、金属窒化物をガス発生剤に用いた例としては、特公平6-84274号に記載されたものがあるが、このガス発生剤は、従来のアジ化金属化合物に代えて窒化アルミニウム、窒化硼素、窒化珪素或いは遷移金属窒化物を用いるものであって、いわゆる燃料成分としてこれら金属窒化物を用いるものであり、本発明のスラグ捕集性を向上させるために金属窒化物を用いるものとは、根本的に思想が異なるものである。

【0032】次に、前記金属窒化物と同様に、本発明においてスラグ捕集剤として使用する金属炭化物について説明する。本発明で使用する金属窒化物としては、炭化珪素(SiC), 炭化硼素(B₄C), 炭化アルミニウム(Al₄C₃), 炭化マグネシウム(MgC₂/Mg₂C₃), 炭化モリブデン(MoC/Mo₂C), 炭化

タングステン (WC/W₂C), 炭化カルシウム (CaC₂), 炭化バリウム (BaC₂), 炭化ストロンチウム (SrC₂), 炭化亜鉛 (ZnC₂), 炭化ナトリウム (Na₂C₂), 炭化銅 (Cu₂C₂), 炭化チタン (TiC), 炭化マンガン (Mn₃C), 炭化バナジウム (VC), 炭化ニッケル (Ni₃C), 炭化コバルト (Co₂C, CoC₂), 炭化鉄 (Fe₂C/Fe₃C), 炭化ジルコニウム (ZrC), 炭化クロム (Cr₃C₂/Cr₇C₃/Cr₂₃C₆), 炭化タンタル (TaC), 炭化ニオブ (NbC), 炭化セリウム (CeC₂), 炭化スカンジウム (ScC₂), 炭化イットリウム (YC₂) 及び炭化ゲルマニウム (GeC) の群 *



ここで生成した炭酸ガス及び窒素は、燃料成分の燃焼によって生成した窒素ガス、炭酸ガス及び水蒸気と共にエアバッグ内に放出されて、エアバッグの展開に有効に利用され、酸素は、燃料成分の燃焼に利用される。

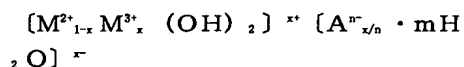
【0034】一方、副生した珪酸塩は、硝酸ストロンチウムの分解によって生じる燃焼残渣としてのSrOと前※20



この炭酸ストロンチウムも、前述のストロンチウム珪酸塩と同様に、1500℃程度で高粘性の熔融状態になるので、高融点粒子である固体の酸化ストロンチウムの表面に高粘性の炭酸ストロンチウムを形成して燃焼残渣の微粒子を融着凝集し、大きな粒子となってガス発生器内のフィルタ部材で捕集され易くする作用をなす。

【0035】これら金属炭化物の添加量は、前記金属窒化物と同様に、ガス発生剤組成物全体に対し、0.5～10%の範囲が好ましく、0.5%以下では、上記したスラグ捕集効果が期待できなくなり、又、10%を越えると、燃料や酸化剤の添加量が制限されるので、発生ガス量不足や不完全燃焼を生じるおそれが出てくる。更に、これらの粒径は、細かい程その効果が期待し易いので、個数基準50%平均粒径で5μm以下、好ましくは1μm以下が良い。これらの金属炭化物の微粒子を、前記燃料成分や酸化剤成分の粉碎時に少量添加しておけば、これら粉碎成分の固結防止剤の作用をなすと共に酸化剤や燃料中に均一に分散させる事ができ、前記スラグ反応の均一化も期待できる。尚、これら金属炭化物を固結防止剤として使用する際に、二酸化珪素の微粉末である微粒化シリカと併用すれば、スラグ捕集効率を一層高められる事は前述の通りである。又、この金属炭化物を前述の金属窒化物と併用してもよい事はいうまでもない。

【0036】次に、本発明で使用する他の添加剤としては、バインダとしての次の一般式で示されるヒドロタルサイト類がある。



* から選ばれた1種以上が使用される。

【0033】これらの内、炭化珪素、炭化硼素、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化チタン、炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、炭化クロム、炭化タンタル、炭化ニオブ等は、ファインセラミックスと呼ばれているものであり、熱的にも安定で高強度の耐熱材料として使用されているものであるが、高温の酸化性雰囲気下では、他の炭化金属と同様に燃焼する性質がある。本発明は、この燃焼する性質を利用してスラグ形成とガス発生との両方の作用を同時に行うものである。例えば、炭化珪素の場合には、次の(6)式の如き酸化反応によって炭酸ガスと二酸化珪素を生成する。

※記反応式(3)、(5)の如き反応によってガス発生器内のフィルタ内で捕集し易い高粘性のスラグを形成する事は、前述の場合と同様である。即ち、燃焼残渣として生じるSrOは、上記(6)式で生成する炭酸ガスと次式に示す反応によって炭酸ストロンチウムを生成する。

ここで、M²⁺: Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺等の2価金属。

M³⁺: Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, In³⁺等の3価金属。

Aⁿ⁻: OH⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Fe(CN)₆³⁻, CH₃COO⁻, 蓚酸イオン、サリチル酸イオン等のn価のアニオン。

x : 0 < x ≤ 0.33

【0037】このヒドロタルサイト類は、結晶水を有する多孔質の物質であって、含窒素有機化合物系のガス発生剤のバインダとして極めて有効である。即ち、ヒドロタルサイト類をバインダとして含有するガス発生剤は、本発明の出願人の先願に係る特願平8-277066号に詳細に記載されている様に、低い打錠圧力においても、特に、アミノテトラゾールを主成分を燃料成分とした場合には、一般のアジド系ガス発生剤の錠剤硬度10～15kg(モンサント型硬度計)よりも遙かに高い硬度(25～30kg)を得る事が可能となる。これは、ヒドロタルサイト類が共通して水分を吸着し易い性質を有しており、この性質が組成物の各成分を強固に結合させる作用をなすものと考えられる。又、このバインダを用いた錠剤は、高温・低温の繰り返しによる熱衝撃に対しても錠剤の特性及び燃焼特性に変化がなく、従って実際に車両に搭載した後の経年変化が少なく、極めて特性の安定した錠剤を得る事が可能となる。

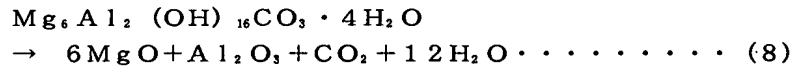
【0038】尚、ヒドロタルサイト類の代表的なものとしては、

化学式: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂Oで表

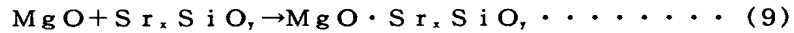
される合成ヒドロタルサイト、又は、

化学式： $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表されるピロウライトがあるが、入手の容易性及び価格面から合成ヒドロタルサイトが好ましい。

【0039】このヒドロタルサイト類は、ガス発生剤の*



更に、分解反応で得られる MgO や Al_2O_3 は、前記スラグ形成性金属成分の高融点の酸化物であり、前記窒化物や炭化物中に含有される金属成分の珪酸塩（例えば Sr_2SiO_4 ）と前記合成ヒドロタルサイトの分解に ※10



又、合成ヒドロタルサイトの分解生成物自体も、次式に示す酸・塩基反応であるスラグ反応によって容易に濾過★



【0040】このヒドロタルサイト類をバインダとして添加する場合には、ガス発生剤組成物全体に対して、2～10重量%の範囲で含有させる。2%より少ないとバインダとしての機能が達成し難く、10%を越えると、他の成分の添加量が少なくなってガス発生剤組成物としての機能が果たし難くなるからである。特に3～8%の範囲で添加されるのが好ましい。

【0041】次に、ガス発生剤組成物は、直径4～10mm、厚さ2～5mmの錠剤或いは適宜寸法のディスク状に成形して使用されるのが一般的であり、その成形時の粉体の流動性を改善する目的で、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化珪素の群から選択された1種以上の滑剤を、ガス発生剤全体に対して0.1～1%添加するのが好ましい。これにより成形性を一層改善する事が可能となる。

【0042】又、上記成形して得られたガス発生剤成形体を、成形後に100～120℃の温度で2～24時間程度熱処理する事により、経時変化の少ないガス発生剤を得る事ができる。特に107℃×400時間の過酷な耐熱老化試験を行う場合に、この熱処理は極めて有効である。尚、熱処理時間は、2時間未満では熱処理が不十分であり、24時間を越えると、それ以上は意味のない熱処理となるので、2～24時間の範囲で適当に選定するのが良い。好ましくは5～20時間が良い。又、熱処理温度は、100℃以下では効果が少なく、120℃を越えると却って劣化のおそれがあるので、100～120℃の範囲で適当な値を選定する事になる。好ましくは105℃～115℃程度が良い。

【0043】次に、本発明の各成分の好ましい組み合わせについて説明する。まず、燃料成分としては、安定で且つ安全性の高い物質であり、分子構造中の窒素原子の比率が高く、その結果分解して多量の窒素ガスを放出し、しかも有害なCOの発生を本質的に抑制する機能を有する5-アミノテトラゾールが好ましい。又、酸化剤

* 燃焼に際し、例えば合成ヒドロタルサイトの場合には、次の反応式に示す様に分解するので、有害ガスを発生せず、又、反応自体は吸熱反応であるので、ガス発生剤の発熱量を低減させる効果もある。

※より生じる MgO とが次式の如く反応して容易にフィルタで濾過可能なガラス状のマグネシウムの珪酸塩のスラグとして生成される。

★可能なスピネルを形成する。

としては、 NO_x 発生を抑制する作用を有する硝酸塩が好ましく、特に、捕集し易い高粘性スラグを生成する硝酸ストロンチウムと、 NO_x の低減効果及びアミノテトラゾールと三酸化モリブデンとの組み合わせで自動発火機能を発現させる硝酸カリウムとの混合物が最適である。尚、これらの含有量については、前述の通りである。

【0044】又、金属窒化物としては窒化珪素が好ましく、又、金属炭化物としては炭化珪素が好ましい。これは珪素分が燃焼過程で二酸化珪素を生成し、この二酸化珪素が、硝酸ストロンチウムから生成する酸化ストロンチウム、或いはバインダとして添加するヒドロタルサイト類に含有されている金属成分とスラグ反応を生じて容易に捕集し易い高粘性のスラグを形成するからである。尚、これらの添加量については前述の通りである。

【0045】次に、これらの粒子混合物を結合して成形するためのバインダとしては、高融点酸化物である MgO と Al_2O_3 を生成し得る合成ヒドロタルサイトが最も好ましい。これらは窒化珪素又は炭化珪素から生じる得る二酸化珪素とスラグ反応を生じて、ガス発生剤のフィルタ部で捕捉され易い高粘性のスラグを生成する。又、成形性を改善するための滑剤としては、ステアリン酸マグネシウムが最適である。尚、これらの添加量については前述の通りである。

【0046】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明する。

尚、実施例中の%は全て重量%である。

【実施例1】燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.2%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを53.4%と硝酸カリウムを5.8%（酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有率：90.2%）と、触媒成分としての三酸化モリブデンを0.5%と、金属窒化物としての窒化珪素を3.3%と、バインダとしての合成ヒドロタルサイトを4.6%及び滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、V型混合機により乾式混合した。尚、混合に際し、予め5-アミノテ

ラゾールと硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムには、夫々窒化珪素の微粉末（個数基準50%平均粒径で0.2 μ m）を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12 μ m程度に粉碎処理した。この混合物を、回転式打錠機でプレス成形して直径5mm、厚さ2.3mm、重量100mgのガス発生剤の錠剤を得た。次に、この錠剤を110℃で10時間、熱処理を行った。

【0047】得られた錠剤46gを、図1に示す構造の試験用ガス発生器1に装填した。この試験用ガス発生器1は、点火器2と伝火薬3とが配置された中央点火室7と、その周囲の、ガス発生剤4が装填された燃焼室8と、更に、その外側の金属フィルタ5が配置された冷却フィルタ室9とから構成され、燃焼ガスは、冷却フィルタ室9を経て、ハウジングのガス噴出孔6から外部に噴*

60リットルタンクテスト結果及び自動発火試験結果

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
組成重量%	5-ATZ	32.2	32.2	32.0	31.6	32.2	32.2	33.7
	Sr(NO ₃) ₂ 酸化剤中の比率(%)	53.4 (90.2)	48.4 (81.8)	50.4 (84.3)	53.6 (90.5)	59.2 (100.0)	30.2 (51.0)	---
	KNO ₃	5.8	10.8	---	---	---	29.0	56.6
	NaNO ₃	---	---	9.0	---	---	---	---
	KClO ₄	---	---	---	6.2	---	---	---
	MoO ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	HTS	4.6	4.9	4.3	3.9	4.6	4.6	4.8
	Si ₃ N ₄	3.3	3.0	3.6	4.0	4.0	3.3	4.2
	StMg	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
60ℓタンクテスト	t ₂ (ms)	48.6	50.5	52.4	44.5	52.2	50.1	54.1
	P ₁ (kps)	180	196	185	192	185	172	170
	CO (ppm)	3,900	3,800	3,200	4,300	4,200	4,000	4,500
	NO _x (ppm)	170	150	160	160	650	120	80
	スラグ流出量 (g)	1.8	2.2	2.8	2.1	1.4	4.6	8.0
AI機能の有無		○	○	○	○	×	○	○

(注) 上表中の略号説明：5-ATZ：5-アミノテトラゾール

HTS：合成ヒドロタルサイト、StMg：ステアリン酸マグネシウム

AI機能：自動発火機能（○印は、自動発火機能あり。×印は、自動発火機能なし。）

* 出する様になっている。このガス発生器1を用いて60リットルタンクテストを行った。このテストは、内容積60リットルの高压容器内にガス発生器を装着して作動させ、容器内にガスを放出させて、図2に示す如き容器内圧力の時間的变化と、容器内への流出スラグ量の測定を行うものである。尚、図2において、縦軸は容器内圧力P、横軸は時間tであり、P₁は容器内の最大到達圧力(Kpa)、t₁は点火器2への通電からガス発生器の作動開始までの時間(ms：ミリ秒)、t₂はガス発生器の作動からP₁に至るまでの所要時間(ms)を示している。この60リットルタンクテストの結果を表1に示す。又、この試験用ガス発生剤を用いて自動発火性試験も行い、その結果も併せて表1に示す。

【0048】

【表1】

【0049】表1において、スラグ流出量は、前記試験

用ガス発生器のガス放出孔6から噴出した固体残渣を容

器内から集めた重量 (g) を示している。又、人体に有害なガスとしてCOとNO₂ (NO及びNO₂を含む) の量 (ppm) は、ガス発生器作動後の60リットル容器内に溜まったガスを、所定のガス検知管による分析によって求めた。更に、AI機能は、自動発火機能を意味するもので、前記試験用ガス発生器を、外部火災試験と呼ばれる方法で試験し、火災等に対する自動発火機能の有無を示している。尚、外部火災試験は、積み上げた木材の上に試験用ガス発生器を載置し、木材に灯油をかけて着火し、火災の中にガス発生器を10～30分間放置しておき、ガス発生剤の燃焼によってガス発生器が破損するか否かを試験する方法である。因みに、実施例1の試験用ガス発生器の場合には、木材に着火後、約8分後にガス発生剤の燃焼が生じたが、ガス発生器は破損せず、実施例1のガス発生剤組成物は、自動着火機能を有する事が確認された。

【0050】〔実施例2〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.2%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを48.4%と硝酸カリウムを10.8% (酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有率：81.8%) と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を3.0%と、合成ヒドロタルサイトを4.9%及びステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムには、夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12μm程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0051】〔実施例3〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.0%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを50.4%と硝酸ナトリウムを9.0% (酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有率：84.3%) と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を3.6%と、合成ヒドロタルサイトを4.3%及びステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムと硝酸ナトリウムには、夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12μm程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0052】〔実施例4〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを31.6%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを53.6%と過塩素酸カリウムを6.2% (酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有率：90.5%)

と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を4.0%と、合成ヒドロタルサイトを3.9%と滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウム及び過塩素酸カリウムには、夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12μm程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0053】〔比較例1〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.2%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを59.2% (その他の酸化剤を含まず) と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を3.3%と、合成ヒドロタルサイトを4.6%と滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムには夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12μm程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0054】〔比較例2〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.2%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを30.2%と硝酸カリウムを29.0% (酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有率：51.0%) と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を3.3%と、合成ヒドロタルサイトを4.6%及び滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウム及び硝酸カリウムには、夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を、夫々の重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で12μm程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0055】〔比較例3〕燃料成分としての5-アミノテトラゾールを33.7%と、酸化剤としての硝酸カリウムを56.6% (酸化剤中に硝酸ストロンチウム含有せず) と、三酸化モリブデンを0.5%と、窒化珪素を4.2%と、合成ヒドロタルサイトを4.8%と滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを夫々配合し、実施例1と同様の方法で混合及び成形を行い、ガス発生剤の錠剤を得た。尚、混合に際し、予め5-アミノテトラゾールと硝酸カリウムには、夫々窒化珪素の微粉末 (個数基準50%平均粒径で0.2μm) を夫々の

重量に応じて略比例配分した量を添加し、個数基準50%平均粒径で $12\mu\text{m}$ 程度に粉碎処理している。得られた錠剤を用いて実施例1と同様の試験を行い、その結果を上記表1に示す。

【0056】上記表1から明らかな様に、全ての実施例及び比較例の燃料成分が同一であり、いずれも良好に燃焼する条件での組成物を選択しているので、t2及びP1に関しては大差は見られない。同様に、COについても、燃料成分が全て5-アミノテトラゾール(5-ATZ)であり、前述の通り、構造的にCOの発生を抑制する性格を有しているため、いずれの例においても大差は見られず且つ人体に有害なレベルではない。

【0057】次に、酸化剤としての硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムについて見ると、酸化剤として硝酸ストロンチウムのみを使用した比較例1では、スラグ流出量を低く抑える効果があるが、 NO_x は無視し得ぬレベルにある。一方、酸化剤として硝酸カリウムのみを使用した比較例3では、 NO_x 発生量は低い値に抑えられているが、スラグ流出量は、高い値を示している。この事は、前述した通り、両者の関係が二律背反の関係にある事を示している。

【0058】そこで、酸化剤としての硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムの混合による NO_x 低減効果について見ると、酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が0%であり硝酸カリウムが100%の比較例3では、 NO_x 含有量は、最低の80ppmであり、酸化剤中の硝酸ストロンチウムが100%の比較例1では、最高の650ppmである。一方、両酸化剤を約半々に混合している比較例2を見ると、両酸化剤の混合比率と NO_x 発生量との間に加成性が成立するならば、比較例2の場合には、両者の中間の360~370ppm程度を示す事になるが、実際には120ppmであり、両酸化剤の混合による NO_x の発生量は、加成性のラインから大きく外れて、予期せぬ低減効果が確認された。これは、実施例1、2の、酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が、80~90%の高比率の場合でも、 NO_x 含有量は150~170ppmと、前記加成性のラインから NO_x の低能度側に大きく外れている事が分かる。又、硝酸ストロンチウムと併用する酸化剤が、硝酸ナトリウム(実施例3)及び過塩素酸カリウム(実施例4)の場合でも、同様に、前記加成性のラインから NO_x の低能度側に大きく外れており、これらの酸化剤の併用でも有効な事が分かる。

【0059】次に、スラグ流出量について見ると、全ての実施例及び比較例に、スラグ捕集剤としての窒化珪素を適量配合しているので、いずれの場合にも、極端なスラグ流出量は認められない。そこで、前述の NO_x の場合と同様に、酸化剤中の硝酸ストロンチウムと硝酸カリウムとの配合比率とスラグ流出量との関係について見ると、酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が0%(硝酸

カリウムが100%)の比較例3では、スラグ流出量は、最高の8.0gであり、酸化剤中の硝酸ストロンチウムが100%の比較例1では、最低の1.4gである。一方、両酸化剤を約半々に混合している比較例2を見ると、両者の中間の4.6gであり、この領域では、両酸化剤の混合とスラグ流出量との間に加成性が成立すると見られるが、実施例1、2における酸化剤中の硝酸ストロンチウム含有量が、80~90%の高比率の領域では、スラグ流出量は1.8~2.2gと、前記加成性のラインからスラグ流出量の低減側に外れており、スラグ流出量においても、両酸化剤の混合に、予期せぬ効果が確認された。尚、硝酸ストロンチウムと併用する酸化剤が、硝酸ナトリウム(実施例3)及び過塩素酸カリウム(実施例4)の場合でも、同様に、スラグ流出量は、低い値に抑えられている事が分かる。

【0060】因みに、COについて見ると、酸化剤として硝酸ナトリウムを併用した場合には(実施例3)、他の例に比してCO発生量の低減効果がある事が分かる。又、酸化剤として過塩素酸カリウムを併用した場合には(実施例4)、t2が最も小さな値を示し、燃焼速度の向上に有効である事が分かる。

【0061】次に、自動発火性能について見ると、実施例1~3のものは、外部火炎試験において、ガス発生器を破壊する事なく、木材に点火後10分以内にガス発生剤の燃焼が生じている。比較例2、3についても同様である。一方、比較例1の場合には、木材に点火後23分を経過した時点で、大音響と共に爆発し、ガス発生器は粉々になって破片が飛び散っていた。このことから、自動発火性触媒の三酸化モリブデンの存在下でも、酸化剤が硝酸ストロンチウム単独では、その効果が期待できず、三酸化モリブデンと硝酸カリウム/硝酸ナトリウム/過塩素酸カリウムの共存下で、自動発火機能が生じる事が分かる。

【0062】〔実施例5〕次に、自動発火機能についての各種試験結果について説明する。前述の実施例1と同一のガス発生剤組成物、即ち、燃料成分としての5-アミノテトラゾールを32.2%と、酸化剤としての硝酸ストロンチウムを53.4%と硝酸カリウムを5.8%と、自動発火性発現触媒成分としての三酸化モリブデンを0.5%と、金属窒化物としての窒化珪素を3.3%と、バインダとしての合成ヒドロタルサイトを4.6%及び滑剤としてのステアリン酸マグネシウムを0.2%とを用いて、実施例1と同様にして成形したガス発生剤の錠剤と、上記実施例1の組成の内、燃料成分(X)、酸化剤中の硝酸カリウム(Y)及び触媒成分としての三酸化モリブデン(Z)を他の成分に1種類づつ変更し、実施例1と同様にして成形したガス発生剤の錠剤とを用いて自動発火性能試験を行い、その結果を表2に示す。検討した成分としては、燃焼成分(X)では、アミノテトラゾール、ニトログアニジン、ジシアンジアミド、ア

ゾジカルボンアミドの4種類であり、酸化剤(Y)では、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、過塩素酸カリウムの5種類であり、触媒成分(Z)では、三酸化モリブデン、酸化鉄、四三酸化鉄、酸化ニッケル、五酸化バナジウム、酸化銅、酸化カルシウム、二酸化マンガ、酸化タングステン、酸化クロム、過マンガン酸カリウム、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化亜鉛、アルミニウム、鉄、モリブデン、硫黄、活性炭、グラファイトの21種類である。

【0063】自動発火性能試験の方法は、図3に示した*
自動発火性能試験結果

	No	物質名	自動発火性能判定
燃料成分 X	1	アミノ テトラゾール	○
	2	ニトログアニジン	×
	3	ジシアングアミド	×
	4	アゾジカルボン アミド	×
酸化剤 Y	5	硝酸カリウム	○
	6	硝酸ナトリウム	○
	7	硝酸 ストロンチウム	×
	8	硝酸バリウム	△
	9	過塩素酸カリウム	△
触媒成分 Z 続く	10	三酸化モリブデン	○
	11	酸化鉄	×
	12	四三酸化鉄	×
	13	酸化ニッケル	×
	14	五酸化バナジウム	×
	15	酸化銅	×
	16	酸化カルシウム	×

【0065】表2から明らかな様に、燃料成分がアミノテトラゾールで、酸化剤が硝酸ストロンチウムと硝酸カリウム／硝酸ナトリウム／硝酸バリウム／過塩素酸カリウムで、触媒成分が三酸化モリブデン／モリブデン酸／モリブデン酸ナトリウム／リンモリブデン酸アンモニウムの組み合わせにおいてのみ、自動発火性能が確認されている。尚、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム及びリンモリブデン酸アンモニウムの場合には、200℃

*自動温度調節装置付きシリコンオイルバス11を用意し、ヒータ12によって自動温度調節可能になっているオイルバス14中に、内径2cm、長さ20cmの有底鉄管10を浸漬し、オイルバスの温度が200±2℃に安定している状態で、該鉄管10内に、前記各種ガス発生剤の錠剤1粒を投入し、発火するまでの時間を測定して自動発火性能を確認した。自動発火試験の判定結果として、表2には、錠剤投入後、3分以内で発火したものを○、5分以内のものを△、それ以外のものを×で示している。尚、図3中、13は温度計である。

【0064】

【表2】

	No	物質名	自動発火性能判定
触媒成分 Z	17	二酸化マンガ	×
	18	酸化タングステン	×
	19	酸化クロム	×
続き	20	過マンガン酸 カリウム	×
	21	モリブデン酸	△
	22	モリブデン酸 ナトリウム	△
	23	リンモリブデン酸 アンモニウム	△
	24	二硫化モリブデン	×
	25	硫化鉄	×
	26	硫化亜鉛	×
	27	アルミニウム	×
	28	鉄	×
	29	モリブデン	×
	30	硫黄	×
	31	活性炭	×
	32	グラファイト	×

の加熱によって分解し、三酸化モリブデンが生成するため、その時点から自動発火性能が生じるものと考えられ、そのため、三酸化モリブデンとして添加した場合に比べて、発火時間が多少遅れている。

【0066】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明のガス発生剤組成物によれば、以下の如き顕著な効果が期待できる。即ち、

(1) 有害ガスであるCOの発生を基本的に抑制できるアミノテトラゾールを燃料成分にもちいているので、COの発生が少ないクリーンなガスでエアバッグの展開が行われ、乗員に対する安全性が向上する。

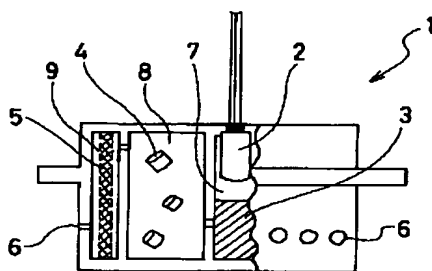
(2) アミノテトラゾールと酸化剤とを主成分とするガス化率の高いガス発生剤において、酸化剤の主成分を硝酸ストロンチウムとなし、これにスラグ捕集剤として金属窒化物或いは金属炭化物を添加する事により、生成スラグの捕集性が著しく高まり、スラグ流出量が少なくなつて、クリーンなガスでエアバッグの展開を行う事が可能となる。更に、スラグ捕集のためのフィルタ部材の量も少なくできるので、ガス発生器の小型化・軽量化に寄与する事になる。

(3) 又、金属窒化物或いは金属炭化物は、分解して窒素ガスや炭酸ガスを生成するが、これは、エアバッグ展開に有用なガス成分としてエアバッグの展開に寄与するので、燃料成分としてのアミノテトラゾールの含有量を節約でき、この結果、ガス発生器の小型化、軽量化に寄与する事が期待できる。

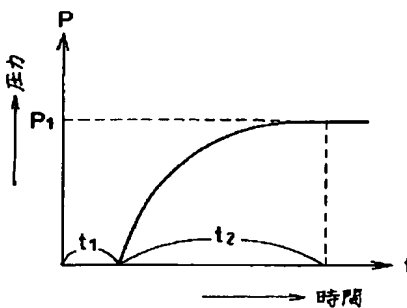
(4) 硝酸ストロンチウムをベースとする酸化剤に、少量の硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸バリウム又は過塩素酸カリウムを添加した混合酸化剤となす事により、硝酸ストロンチウムのみでは抑制困難であったNO_xの発生を大幅に低減させる事が可能となる。

(5) 更に、上記組成物に、少量の三酸化モリブデン又は加熱して三酸化モリブデンを生成するモリブデン化合物を添加しておく事により、ガス化率を落とす事なくガス発生剤自体に自動発火機能を発現させる事が可能とな*

【図1】



【図2】



* るので、従来の様にガス発生器内に別途自動発火機構を設ける必要がなくなり、ガス発生器の構造の簡素化とコストダウンが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用了ガス発生器の概略断面面図である。

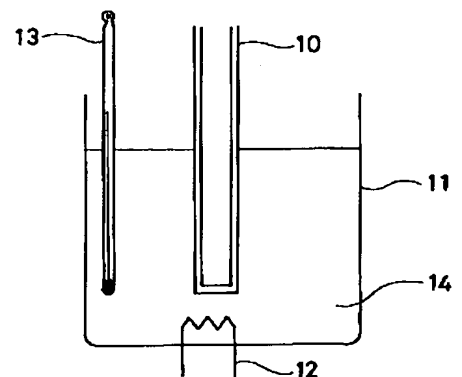
【図2】60リットルタンクテストにおける時間(t)と容器内圧力(P)との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例で使用了自動発火性試験装置の概略断面面図である。

【符号の説明】

- 1 ガス発生器
- 2 点火器
- 3 伝火薬
- 4 ガス発生剤
- 5 冷却フィルタ部材
- 6 ガス放出孔
- 7 中央点火室
- 8 燃焼室
- 9 冷却フィルタ室
- 10 有底鉄管
- 11 シリコンオイルバス
- 12 ヒータ
- 13 温度計
- 14 オイルバス
- P1 最大到達圧力
- t1 作動開始までの時間
- t2 作動からP1に到るまでの時間

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 誠

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内

※(72)発明者 久保 大理

兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内

(72)発明者 吉川 英一郎
兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内センサー・テクノロ
ジー株式会社姫路テクニカルセンター内

(72)発明者 箕口 亨
兵庫県姫路市豊富町豊富3903-39 日本化
薬株式会社姫路工場内センサー・テクノロ
ジー株式会社姫路テクニカルセンター内